

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-254503

(P2003-254503A)

(43) 公開日 平成15年9月10日 (2003.9.10)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
F 2 2 B 37/38		F 2 2 B 37/38	C
C 0 2 F 1/00		C 0 2 F 1/00	V
F 2 2 D 11/00		F 2 2 D 11/00	C

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-51702 (P2002-51702)

(22) 出願日 平成14年2月27日 (2002.2.27)

特許法第30条第1項適用申請有り 2001年9月1日 有限会社パワープラントケミストリー発行の「パワープラントケミストリー」に発表

(71) 出願人 000006208

三菱重工株式会社

東京都港区港南二丁目16番5号

(71) 出願人 000217686

電源開発株式会社

東京都中央区銀座6丁目15番1号

(72) 発明者 森本 敬

長崎市深堀町五丁目717番1号 三菱重工

株式会社長崎研究所内

(74) 代理人 100083024

弁理士 高橋 昌久 (外1名)

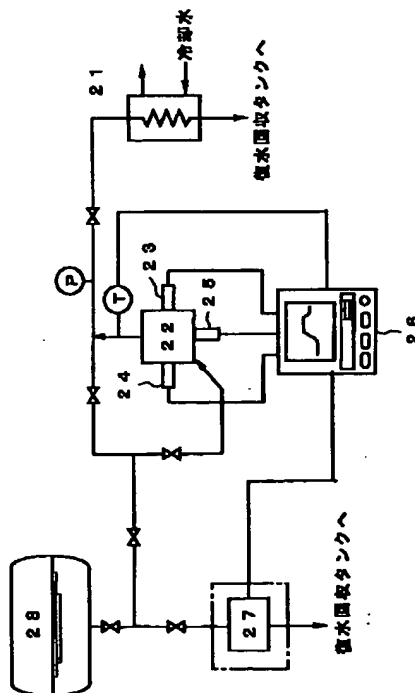
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発電プラントの給水水質監視方法及び給水水質監視装置

(57) 【要約】

【課題】 ボイラに用いる給水を循環使用する発電プラントの給水水質監視方法において、ボイラ水管等構成材料が現にいかなる状態にあるのか、その置かれた現状の給水の水質条件がいかなるものかを、一元的且つ直接に現す指標であって、連続的、即時的に検出・計測可能な指標を用いて監視する発電プラントの給水水質監視方法および同装置の提供を目的とする。

【解決手段】 少なくとも高温高压ボイラと、当該ボイラで生成する蒸気により駆動される蒸気タービンと、当該蒸気タービンの排気を凝縮する復水器とを有し、当該ボイラに用いる給水を循環使用する発電プラントの給水水質監視方法において、給水の酸化還元電位とボイラ水管構成材料の腐食電位とを検出して、その水質を監視することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも高温高压ボイラと、当該ボイラで生成する蒸気により駆動される蒸気タービンと、当該蒸気タービンの排気を凝縮する復水器とを有し、当該ボイラに用いる給水を循環使用する発電プラントの給水水質監視方法において、給水の酸化還元電位とボイラ水管構成材料の腐食電位とを検出して、その水質を監視することを特徴とする発電プラントの給水水質監視方法。

【請求項2】 前記酸化還元電位とボイラ水管構成材料の腐食電位とが塩化銀を有してなる外部照合電極を基準電極とすることを特徴とする請求項1記載の発電プラントの給水水質監視方法。

【請求項3】 前記監視する水質が発電プラント起動時における水処理方法と通常運転時における水処理方法と停止時における水処理方法との各モードにおける給水の水質であって、各モードにおける前記給水の酸化還元電位とボイラ水管構成材料の腐食電位との管理基準を設定して監視することを特徴とする請求項1記載の発電プラントの給水水質監視方法。

【請求項4】 発電プラント起動時における水処理方法が揮発性物質処理法であり、通常運転時における水処理方法が複合水処理法であり、停止時における水処理方法がヒドラジンを除いた揮発性物質処理法であることを特徴とする請求項3記載の発電プラントの給水水質監視方法。

【請求項5】 少なくとも高温高压ボイラと、当該ボイラで生成する蒸気により駆動される蒸気タービンと、当該蒸気タービンの排気を凝縮する復水器とを有し、当該ボイラに用いる給水を循環使用する発電プラントの給水水質監視装置において、給水の酸化還元電位検出手段とボイラ水管構成材料の腐食電位検出手段とを備え、当該検出値によりその水質を監視することを特徴とする発電プラントの給水水質監視装置。

【請求項6】 前記酸化還元電位検出手段が塩化銀を有してなる外部照合電極と白金電極とが共に給水に接触するように構成し、該外部照合電極と白金電極間の電位差を計測する電位差計測手段に接続され、前記ボイラ水管構成材料の腐食電位検出手段が塩化銀を有してなる外部照合電極とボイラ水管構成材料電極とが共に給水に接触するように構成し、該外部照合電極とボイラ水管構成材料電極間の電位差を計測する電位差計測手段に接続されていることを特徴とする請求項5記載の発電プラントの給水水質監視装置。

【請求項7】 前記外部照合電極が、その円筒状電極の先端が耐熱性多孔質体で封じられ、他端が同心状に銀線を有しその先端に銀/塩化銀電極が円筒内部に露出した封止具で封じられ、内部に塩化カリ水溶液を満たした円筒に、継ぎ手を周設して、給水の存在する高温高压空間に気密に挿入可能とした外部照合電極であり、前記白金電極、若しくはボイラ水管構成材料電極が、その円筒状

電極の先端が白金電極、若しくはボイラ構成材料電極で封じられ、該電極から導電体電極棒が円筒内部を同心状に延在し他端封止具を突き抜けた円筒に、継ぎ手を周設して、給水の存在する高温高压空間に気密に挿入可能とした白金電極、若しくはボイラ水管構成材料電極であることを特徴とする請求項6記載の発電プラントの給水水質監視装置。

【請求項8】 検出点の給水を導入する導入手段と、検出給水導入口及び検出給水回収口を有し外部照合電極、白金電極及びボイラ構成材料電極を気密に挿入した密閉缶体と、検出の終了した給水を回収する復水回収手段と、前記電極間の給水の酸化還元電位とボイラ水管構成材料の腐食電位を時系列的に記録表示するデータロガーを有してなり、前記導入手段及び復水回収手段を前記密閉缶体の検出給水導入口及び検出給水回収口に接続し、前記各電極をデータロガーに電気的に接続し、給水の酸化還元電位とボイラ水管構成材料の腐食電位を連続的に監視可能に構成したことを特徴とする請求項5記載の発電プラントの給水水質監視装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術の分野】本発明は高温高压ボイラの給水の水質の監視方法及び監視装置に関する。

【0002】

【従来の技術】発電用タービンを駆動するための高温高压蒸気を発生させるボイラに給水する用水の水質は、ボイラ水管及び付帯機器を構成する材料の腐食、変質に大きな影響を及ぼし、発電プラントの経済的稼働に深く関わっている。従って、前期ボイラ給水の水質を支障なく制御するために、適切な監視方法が必要とされている。

【0003】ここで、高温高压ボイラで蒸気を生成して蒸気タービンを駆動し、その排気を復水器で凝縮し給水を循環使用して発電をするプラントの給水の水処理について概略を説明する。

【0004】図3は前記発電プラント用の水処理を含めた一般的な蒸気発生復水装置のフロー図である。図3において、同図左上の過熱器13を出た高温高压の蒸気は図示していない発電機蒸気タービンを回し、その排気が復水器1に戻る。復水器1で凝縮したおよそ30～40℃の給水は復水ポンプ2で電磁フィルタ3及び復水脱塩装置4に送られ、鉄分及び可溶性イオン分が除去される。該精製給水はブースターポンプ6で低压ヒータ7に送り込まれ、150℃程に加熱される。該加熱水は脱気器9に入って後述する揮発分が除かれ、脱気器タンク10に溜まる。該加熱脱気水はボイラ給水ポンプ11によって、高压ヒータ12経由で300～400℃に昇温され、エコノマイザ15/ボイラ14に給水され、水蒸気となり更に過熱器13で過熱されて高温高压蒸気となる。

【0005】このような装置は、稼働状況に応じ、適切

な水質の維持を図るため、水質処理手段を備えている。アンモニア・ヒドラジン注入装置5及び酸素製造供給装置8がそれである。

【0006】稼動状況に応じと前記したように、水処理は従来より運転モードによって取られる適切な方法があり、それぞれのモードで前記水処理手段を使用した水処理方法が異なる。即ち、先ず水質の最も安定した通常運転時では、ボイラ水管等装置構成材料の表面は結晶粒の緻密な、溶解度の低いヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)に覆われた状態に移行しているため、この状態を維持する水処理方法の複合水処理法(Combined Water Treatment以下CWTと略称する)が採られる。この方法は給水のpHを8.0~9.3の間に制御し、溶存酸素濃度を20~200 $\mu\text{g/l}$ の間に制御するというものである。この場合は、アンモニア・ヒドラジン注入装置5のうちヒドラジンの注入をやめ、酸素製造供給装置8を運転し、ボイラ給水ポンプ11又は復水ブースターポンプ6のサクシオン側に酸素を供給する。

【0007】新設設備のスタートアップ、若しくは定期修繕時等での化学洗浄後のスタートアップでは、装置構成材料の表面の鉄元素が露出状態に近く、且つ水質は極めて不安定なので、CWT条件では異常な腐蝕が進行し、安定運転状態に移行するのは不可能である。そこで、先ず揮発性物質処理法(All Volatile Treatment以下AVTと略称する)が採られる。即ち、アンモニア・ヒドラジン注入装置5によりアンモニアと共にヒドラジンを復水ブースターポンプ6のサクシオン側に注入し、pHを9.3~9.6の間に、溶存酸素濃度を7 $\mu\text{g/l}$ 未満に制御して、且つヒドラジン濃度を10 $\mu\text{g/l}$ 超に維持し、給水をより還元性雰囲気調整する。これにより、装置構成材料表面はマグネタイト(Fe_3O_4)で覆われる。しかし、ここで生成するマグネタイト層は結晶粒が大きく厚く成長し易い反面水質の変動で容易に溶解する性質を持つ。また、該皮膜表面は波状を呈しており、機器に大きな圧力損失を齎す。そこで、装置構成材料表面が適当にマグネタイト(Fe_3O_4)で覆われた後CWT条件に切り換え、段階的に、酸素濃度及びpHを変化していき、マグネタイト層を緻密なヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)層へと酸化していく。このとき酸素濃度を制御する過程で脱気器9のバルブは自動開閉する。そして最終的には前記安定運転時のCWT条件へと移行する。

【0008】また、何らかの理由でプラントを停止したが、化学洗浄を行わない場合がある。このような場合は、未だ通常運転時の皮膜が残存しているため、通常のAVTは行わず、ヒドラジン抜き(Hydrazine-less)のAVTを行う。即ちアンモニアのみを注入し、高pH、低酸素濃度に制御する。その後、通常のCWTへと切り換えていくという運転モードが採用される。

【0009】これら各種モードを制御し、それが適切に

進行しているかどうかの監視には、通常、多様な測定指標を合わせ見ながら行われる。例えば、給水の電気伝導率、溶存酸素、pH、ヒドラジン濃度、鉄イオン濃度、銅イオン濃度などの指標である。しかしこれら指標は、ボイラ水管等構成材料に適切な給水の条件を作り出すための指標であって、ボイラ水管等構成材料が現にいかなる状態にあるのか、その置かれた現状の水質条件がいかなるものかを、一元的且つ直接に現したのではない。

【0010】

- 10 【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、ボイラに用いる給水を循環使用する発電プラントの給水水質監視方法において、ボイラ水管等構成材料が現にいかなる状態にあるのか、その置かれた現状の給水の水質条件がいかなるものかを、一元的且つ直接に現す指標であって、連続的、即時的に検出・計測可能な指標を用いて監視する発電プラントの給水水質監視方法および同装置の提供を目的とする。更に詳しくは、金属の腐食・表面変質の根本に関わる原理である金属材料とその接触する液体間の電気化学的挙動の指標を用いることにより、装置構成材料と給水の電気化学的状況が一元的・直接に且つ連続的・即時的に把握できる方法及び装置の提供を目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の発電プラントの給水水質監視方法は、少なくとも高温高压ボイラと、当該ボイラで生成する蒸気により駆動される蒸気タービンと、当該蒸気タービンの排気を凝縮する復水器とを有し、当該ボイラに用いる給水を循環使用する発電プラントの給水水質監視方法において、給水の酸化還元電位とボイラ水管等構成材料の腐食電位とを検出して、その水質を監視することとを特徴とする。

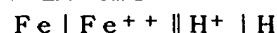
【0012】酸化還元電位とは液中のイオンの酸化還元反応によって生じる起電力である。例えば三価の鉄が二価の鉄に還元されるときは、次式の反応が起きるが、 $\text{Fe}^{+++} + \text{e}^- = \text{Fe}^{++}$

この起電力は、片極を白金電極とし、片極を基準水素電極を用いて、次の電池を構成し、その起電力を測定して知ることができる。



- 40 この場合の電位差即ち酸化還元電位は25℃で0.77ボルトである。即ち、イオン種及びその濃度によって、電位差が一義的、総括的に決まるので、給水においてこのような測定をすれば、単独の指標で給水水質情報が得られることになる。

【0013】また、同様にして腐食電位とは、金属と溶液との接触による起電力で例えば鉄が二価の鉄イオン溶液と接触して生じる起電力は次式の電池を構成してその起電力を測定して知ることができる。



- 50 この場合の電位差即ち腐食電位は25℃で0.441ボ

ルトである。即ち、極の材料、イオン種及びその濃度によって、電位差が一義的、総括的に決まるので、装置構成金属材料と給水の組み合わせにおいてこのような測定をすれば、単独の指標で給水のイオンとの関連において装置構成金属材料報が得られることになる。

【0014】更に、本発明の発電プラントの給水水質監視方法は、前記酸化還元電位とボイラ水管構成材料の腐食電位とが塩化銀を有してなる外部照合電極を基準電極とする電位差であることを特徴とする。

【0015】前記したように、腐食電位や酸化還元電位は水素を基準電極とした、起電力であったが、工業的な実用上では、特に扱いの不便な水素電極を用いなくても、基準電極として使用条件下で安定なものを選び、それに対する起電力を考えてもなら差支えない。そこで本発明では塩化銀を電極として塩化カリ水溶液をブリッジとした、外部照合電極を基準電極とする。

【0016】更に、本発明の発電プラントの給水水質監視方法は、前記監視する水質が発電プラント起動時における水処理方法と通常運転時における水処理方法と停止時における水処理方法との各モードにおける給水の水質であって、各モードにおける前記給水の酸化還元電位とボイラ水管構成材料の腐食電位との管理基準を設定して監視することを特徴とする。

【0017】即ち、発電プラントのスタートアップには前記したような、各ケースがあり、それに応じて運転モードが異なるので、該各モードでの制御すべき給水水質とボイラ水管構成材料状態の酸化還元電位と腐食電位を把握・決定して、該電位を監視、制御する。

【0018】更に、本発明の発電プラントの給水水質監視方法は、発電プラント起動時における水処理方法が揮発性物質処理法であり、通常運転時における水処理方法が複合水処理法であり、停止時における水処理方法がヒドラジンを除いた揮発性物質処理法であることを特徴とする。

【0019】揮発性物質処理法とはヒドラジンとアンモニアを共に注入し、高pH、低酸素濃度に維持する水処理法であり、複合水処理法とは中程度に高いpHで比較的高い酸素濃度に維持する水処理法であり、ヒドラジンを除いた揮発性物質処理法とはアンモニアのみを注入して高pH、低酸素濃度に維持する水処理法である。なお、発電プラント起動時とは、新設のプラントをスタートアップするとき、及び装置を化学洗浄した後のスタートアップをいう。通常運転時とはスタートアップモードの運転から、通常運転に移行した常態の運転をしているときである。また、停止時とは化学洗浄以外の目的で停止し、スタートアップするときを言う。

【0020】そして、本発明の発電プラントの給水水質監視装置は、少なくとも高温高圧ボイラと、当該ボイラで生成する蒸気により駆動される蒸気タービンと、当該蒸気タービンの排気を凝縮する復水器とを有し、当該ボ

イラに用いる給水を循環使用する発電プラントの給水水質監視装置において、給水の酸化還元電位検出手段とボイラ水管構成材料の腐食電位検出手段とを備え、当該検出値によりその水質を監視することを特徴とする。

【0021】更に、本発明の発電プラントの給水水質監視装置は、前記酸化還元電位検出手段が塩化銀を有してなる外部照合電極と白金電極とが共に給水に接触するように構成し、該外部照合電極と白金電極間の電位差を計測する電位差計測手段に接続され、前記ボイラ水管構成材料の腐食電位検出手段が塩化銀を有してなる外部照合電極とボイラ水管構成材料電極とが共に給水に接触するように構成し、該外部照合電極とボイラ水管構成材料電極間の電位差を計測する電位差計測手段に接続されていることを特徴とする。

【0022】更に、本発明の発電プラントの給水水質監視装置は、前記外部照合電極が、その円筒状電極の先端が耐熱性多孔質体で封じられ、他端が同心状に銀線を有しその先端に銀/塩化銀電極が円筒内部に露出した封止具で封じられ、内部に塩化カリ水溶液を満たした円筒に、継ぎ手を周設して、給水の存在する高温高圧空間に気密に挿入可能とした外部照合電極であり、前記白金電極、若しくはボイラ構成材料電極が、その円筒状電極の先端が白金電極、若しくはボイラ水管構成材料電極で封じられ、該電極から導電体電極棒が円筒内部を同心状に延在し他端封止具を突き抜けた円筒に、継ぎ手を周設して、給水の存在する高温高圧空間に気密に挿入可能とした白金電極、若しくはボイラ水管構成材料電極であることを特徴とする。

【0023】更に、本発明の発電プラントの給水水質監視装置は、検出点の給水を導入する導入手段と、検出給水導入口及び検出給水回収口を有し外部照合電極、白金電極及びボイラ構成材料電極を気密に挿入した密閉缶体と、検出の終了した給水を回収する復水回収手段と、前記電極間の給水の酸化還元電位とボイラ水管構成材料の腐食電位を時系列的に記録表示するデータロガーを有してなり、前記導入手段及び復水回収手段を前記密閉缶体の検出給水導入口及び検出給水回収口に接続し、前記各電極をデータロガーに電気的に接続し、給水の酸化還元電位とボイラ水管構成材料の腐食電位を連続的に監視可能に構成したことを特徴とする。なおデータロガーは即時的に得られる情報を連続的に時系列データとして記録するには適切な計測手段であるが、本発明の目的には、通常の電位差計であっても差支えない。

【0024】

【発明の実施の形態】次に図面を参照しつつ、本発明の実施の形態を例示的に詳述する。但し本実施の形態に記載される製品の構成、寸法、形状、材質、その相対配置等は特に特定の記載がない限りは本発明の範囲をそれのみに限定する趣旨ではなく、単なる説明例に過ぎない。

【0025】図1は本発明の給水水質監視装置の一例の系統図である。28は検出点であり、本例では脱気器下部に設置した脱気器タンクである。ここから、適宜弁を挿入して切り換えに便利な様に配慮した配管、即ち導入手段によりサンプル水を22の密閉缶体にその検出給水導入口より導入する。密閉缶体22には後にその構造を説明する外部照合電極25と白金電極23と試料電極24が気密に挿入されている。電極のリード線からデータ

ロガー26に電氣的に接続し、給水サンプルの酸化還元電位である白金電極23と外部照合電極25との電位差及びボイラ水管構成材料の腐食電位である試料電極24と外部照合電極25との電位差を計測する。

【0026】密閉缶体22には更に検出給水回収口から、復水回収手段である配管が接続され、サンプルクーラー21に導かれ冷却されて復水回収タンクへと回収される。このように密閉缶体22中には検出点の給水が常に流通しているの、時々刻々の給水の計測値が得られる。復水回収経路には圧力計と温度計も配設して、温度及び圧力の測定も可能にしている。また、導入手段経路から別途配管を分岐して、溶存酸素計27に接続し給水の溶存酸素濃度も計測可能としている。

【0027】図2は本発明に用いる外部照合電極及び白金電極若しくはボイラ水管構成材料電極の一例を示す概要図である。(A)は外部照合電極であって、37のテフロン(デュボン社商標名)管の先端は中空孔にアスベスト燃糸38を詰めた栓で封じられ、他端は、先端に銀/塩化銀電極34を接続した銀線31が該電極を露出させ銀線部分が中心を貫通したテフロンスリーブ32で封じられ、該封じられたテフロン管37内部空間が0.1

モル/1のKCl水溶液36で満たされている。当該テフロン管はSUS304の保護管35に入れられ、更にSUS316の喰込継手33が周設されている。当該喰込継手33により、前記密閉缶体挿入取り付け可能となっている。

【0028】図2(B)は白金電極又は試料電極であって、テフロン管の先端は白金若しくは試料(ボイラ水管構成材料、本例ではSB42)の電極45で封じられ、電極45にはSUS304の電極棒39が接続され、該電極棒39はテフロン管の内部を上方に伸び、テフロンスリーブ40の中心を突き抜けて外部に露出している。前記電極棒の通ったスリーブでテフロン管の上部が封じられている。そして、外側に、SUS304の保護管44が設けられ、これにSUS304の継手43が周設され、これにより前記密閉缶体挿入取り付け可能となっている。

【0029】図4はAVT-CWT切替時の電位差挙動のグラフである。(A)は新設プラントスタートアップ時の切替、(B)は化学洗浄をしない停止後のスタートアップ時の切替、(C)は、CWT運用開始から3ヶ月後に行った溶存酸素濃度を変化させたケースである。

(A)において、AVTからCWT切り替えでは、ボイラ水管構成材料の電極表面に酸化皮膜が十分成長していないため、腐食電位は溶存酸素濃度の変化に追従して変化しており、CWT移行後においても酸素濃度が低下すると Fe_3O_4 (マグネタイト)領域の電位まで低下することが確認された。(B)において、アンモニアのみのAVTからCWTへの切り替えでは酸化還元電位および腐食電位は新設スタートの切り替えのケースと同様に上昇が認められた。(C)において酸化還元電位は、溶存酸素の変化に対して追従する傾向を示したが、腐食電位は電極を設置して運転時間が三ヶ月で電極表面に生成した酸化皮膜により電位差の変化が緩慢であった。

【0030】これらの結果を図5の $Fe-H_2O$ 系の電位差-pHの安定不安定領域グラフにプロットすると、酸化還元電位および腐食電位はAVT時にマグネタイト(Fe_3O_4)、CWT時にヘマタイト($\alpha-Fe_2O_3$)領域に位置することが確認された。

【発明の効果】

【0031】以上説明したように、本発明により金属の腐食・表面変質の根本に関わる原理である金属材料とその接触する液体間の電気化学的挙動の指標を用いることにより、ボイラ水管等構成材料が現にいかなる状態にあるのか、その置かれた現状の給水の水質条件がいかなるものかを、一元的且つ直接に現し、連続的、即時的に検出・計測可能な指標を用いて監視する発電プラントの給水水質監視方法および同装置の提供を可能にした。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の給水水質監視装置の一例の系統図。

【図2】 本発明に用いる外部照合電極及び白金電極若しくはボイラ水管構成材料電極の一例を示す概要図。

【図3】 発電プラント用蒸気発生復水装置のフロー図。

【図4】 AVT-CWT切替時の電位差挙動のグラフ。

【図5】 $Fe-H_2O$ 系の電位差-pHの安定不安定領域グラフ

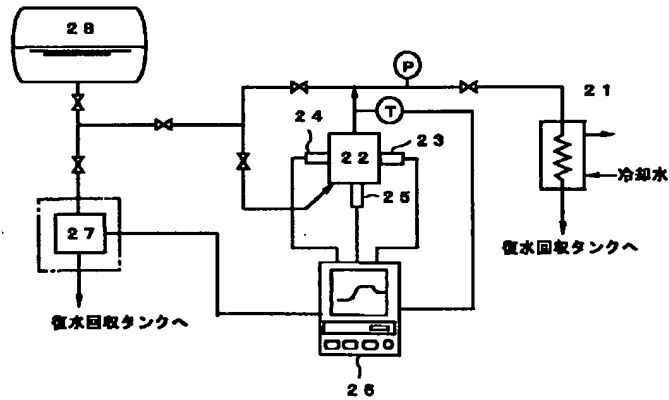
【符号の説明】

- 1 復水器
- 2 復水ポンプ
- 3 電磁フィルタ
- 4 復水脱塩装置
- 5 アンモニア、ヒドラジン注入装置
- 6 復水ブースターポンプ
- 7 低圧ヒータ
- 8 酸素製造供給装置
- 9 脱気器
- 10 脱気器タンク
- 11 給水ポンプ
- 12 高圧ヒータ
- 13 過熱器

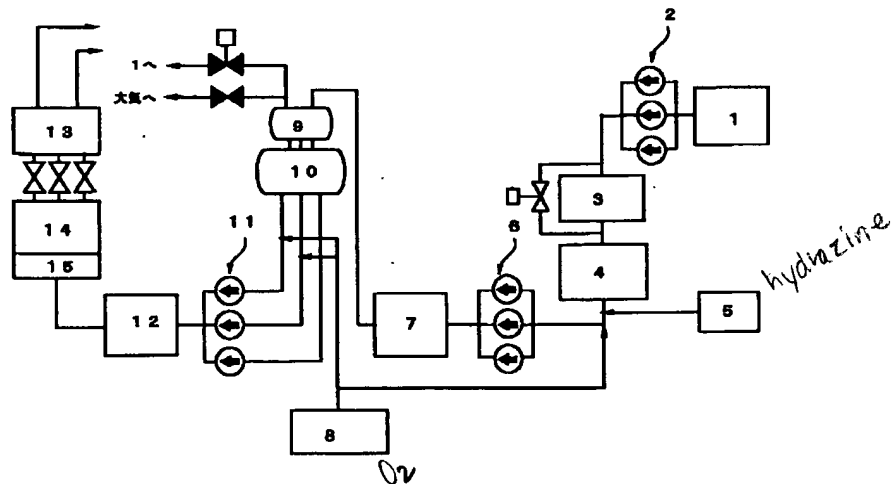
- 14 ボイラ
- 15 エコノマイザ
- 21 サンプルクーラー
- 22 サンプル導入缶体
- 23 白金電極
- 24 試料電極
- 25 外部照合電極
- 26 データロガー
- 27 溶存酸素計
- 28 脱気器タンク
- 30 SUS304管
- 31 銀線

- 32 テフロンスリーブ
- 33 SUS316食込継手
- 34 銀塩/化銀電極
- 35 保護管 (SUS304)
- 36 0.1mKCl溶液
- 37 テフロン管
- 38 アスベスト燃糸
- 39 電極棒
- 40 テフロンスリーブ
- 43 継手 (SUS304)
- 44 保護管 (SUS304)
- 45 電極 (白金若しくはSB42)

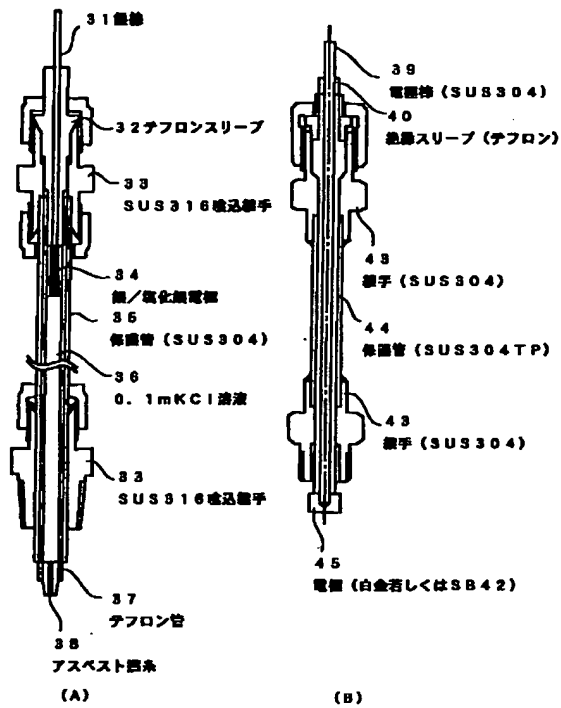
【図1】



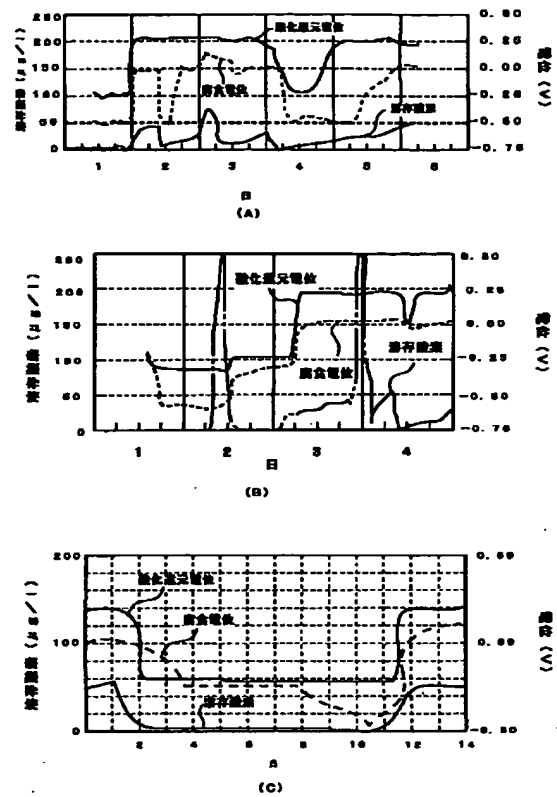
【図3】



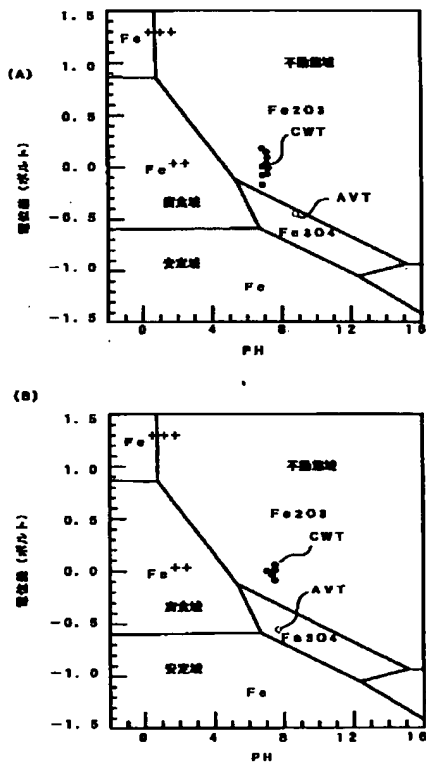
【図2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 椿崎 仙市
長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式
会社長崎造船所内
(72)発明者 好川 治
長崎県松浦市志佐町白浜免字瀬崎458-1
電源開発株式会社松浦火力発電所内

(72)発明者 船岡 秀樹
長崎県松浦市志佐町白浜免字瀬崎458-1
電源開発株式会社松浦火力発電所内
(72)発明者 内野 裕次郎
長崎県松浦市志佐町白浜免字瀬崎458-1
電源開発株式会社松浦火力発電所内

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The field of the technique in which invention belongs] This invention relates to the monitor approach of the water quality water supply of an elevated-temperature high-pressure boiler, and supervisory equipment.

[0002]

[Description of the Prior Art] The water quality of the service water which supplies water to the boiler made to generate the elevated-temperature high pressure steam for driving the turbine for a generation of electrical energy had big effect on the corrosion of the ingredient which constitutes boiler water tubing and an incidental device, and deterioration, and is deeply concerned with economical operation of a power generating plant. Therefore, in order to control the water quality of boiler feedwater convenient in the first half, the suitable monitor approach is needed.

[0003] Here, an elevated-temperature high-pressure boiler generates a steam, a steam turbine is driven, and an outline is explained about the water treatment of water supply of the plant which generates electricity by condensing the exhaust air with a condenser and carrying out the cyclic use of waste water of the water supply.

[0004] Drawing 3 is the flow Fig. of common steamy generating condensing plant including the water treatment for said power generating plants. In drawing 3, the steam of elevated-temperature high pressure which came out of the superheater 13 at the upper left of [this] drawing turns the generator steam turbine which is not illustrated, and the exhaust air returns to a condenser 1. the about 30-40-degree C water supply condensed with the condenser 1 -- a condensate pump 2 -- electromagnetism -- it is sent to a filter 3 and a condensate demineralizer 4, and a part for iron and fusibility ion is removed. This purification water supply is sent into the low voltage heater 7 with a booster pump 6, and is heated by about 150 degrees C. The volatile matter which goes into a deaerator 9 and is mentioned later is removed, and a deaerator storage tank 10 is covered with this heating water. The temperature up of this heat deairing water is carried out to 300-400 degrees C by high-pressure heater 12 course, and water is supplied to it by an economiser 15/the boiler 14, and it serves as a steam, and a boiler feed pump 11 is further overheated with a superheater 13, and it serves as an elevated-temperature high pressure steam with it.

[0005] Such equipment is equipped with the water quality processing means in order to aim at maintenance of suitable water quality according to an operation situation. The ammonia hydrazine injector 5 and the oxygen manufacture feeder 8 are them.

[0006] As described above with **** in the operation situation, water treatment has the suitable approach conventionally taken by operation mode, and the water treatment approaches which used said water treatment means in each mode differ. That is, in the time of operation, since the front face of equipment configuration ingredients, such as boiler water tubing, has shifted to the condition of having been covered with the hematite with low solubility with precise crystal grain ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) by which water quality was stabilized first most, the compound water treatment method (it calls for short below Combined Water Treatment CWT) of the water treatment approach of maintaining this condition is usually taken. This approach controls pH of water supply between 8.0-9.3, and controls dissolved oxygen concentration between 20-200microg/l. In this case, impregnation of a hydrazine is stopped among the ammonia hydrazine injectors 5, the oxygen manufacture feeder 8 is operated, and oxygen is supplied to the suction side of a boiler feed pump 11 or a condensate booster pump 6.

[0007] It is impossible for unusual corrosion to advance on CWT conditions and to shift to stable operational status by the start-up after chemical cleaning in the time of the start-up of an establishment facility or a periodical repair etc., since near and water quality have the very unstable iron element of the front face of an equipment configuration ingredient to an exposure. Then, a volatile-matter approach (it calls for short below All Volatile Treatment AVT) is taken first. That is, a hydrazine is poured into the suction side of a condensate booster pump 6 with ammonia by the ammonia hydrazine injector 5, pH is

controlled between 9.3-9.6, and dissolved oxygen concentration is controlled under to 7microg/l, and hydrazine concentration is maintained to 10microg/l **, and water supply is adjusted more to a reducing atmosphere. Thereby, an equipment configuration ingredient front face is covered by magnetite (Fe 3O4). However, the magnetite layer generated here has the property easily dissolved by fluctuation of water quality, while crystal grain tends to grow thickly greatly. Moreover, this coat front face is presenting the shape of a wave, and is **** about the big pressure loss to a device. Then, it switches to the back CWT conditions suitably covered by magnetite (Fe 3O4), and gradually, the equipment configuration ingredient front face changes an oxygen density and pH, and oxidizes the magnetite layer to the precise hematite (alpha-Fe 2O3) layer. The bulb of a deaerator 9 carries out automatic closing motion in the process which controls an oxygen density at this time. And finally it shifts to the CWT conditions at the time of said stable operation.

[0008] Moreover, chemical cleaning may not be performed although a plant is stopped by a certain reason. In such a case, since the coat at the time of operation usually still remains, the usual AVT does not carry out but performs AVT without a hydrazine (Hidrazine-less). That is, only ammonia is poured in and it controls to high pH and hypoxia concentration. Then, the operation mode of switching to the usual CWT is adopted.

[0009] These various modes are controlled, and it is carried out to the monitor of whether it is advancing appropriately, usually trying to double various measurement indexes. For example, they are indexes, such as the conductivity of water supply, dissolved oxygen, pH, hydrazine concentration, iron ion concentration, and copper ion concentration. However, these indexes are indexes for making the conditions of the suitable water supply for components, such as boiler water tubing, and are not what the water quality conditions of the placed present condition meant unitary and directly to in what kind of condition components, such as boiler water tubing, would be actually for what kind of thing.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the water supply water quality monitor approach of the power generating plant which carries out the cyclic use of waste water of the water supply which this invention was made in view of this conventional trouble, and is used for a boiler The water quality conditions of the placed present water supply in what kind of condition components, such as boiler water tubing, are actually what kind of thing It is the index with which it expresses unitary and directly, and aims at offer of the water supply water quality monitor approach of the power generating plant supervised using the index in which detection and measurement are possible continuously and real time, and this equipment. Furthermore, the electrochemical situation of an equipment configuration ingredient and water supply aims at offer of the approach and equipment which can be grasped unitary and directly continuously and real time by using the index of the electrochemical behavior between the metallic material which is a principle in connection with the origin of corrosion and surface deterioration of a metal, and its liquid which contacts in detail.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The water-supply water-quality monitor approach of the power generating plant of this invention is characterized by to have the steam turbine driven with the steam generated by the elevated-temperature high-pressure boiler and the boiler concerned at least, and the condenser which condenses exhaust air of the steam turbine concerned, to detect the oxidation reduction potential of water supply, and the corrosion potential of components, such as boiler water tubing, in the water supply water-quality monitor approach of the power generating plant which carries out the cyclic use of waste water of the water supply used for the boiler concerned, and to supervise the water quality.

[0012] An oxidation reduction potential is electromotive force produced by the oxidation reduction reaction of the ion in liquid. for example, -- although the reaction of a degree type occurs when trivalent iron is returned to the iron of bivalence -- $\text{Fe}^{+++} + \text{e}^- = \text{Fe}^{++}$ -- this electromotive force can use **** as a platinum electrode, can constitute the following cell for **** using a standard hydrogen electrode, and can measure and know that electromotive force.

$\text{Pt}|\text{Fe}^{+++} \text{ and } \text{Fe}^{++}||\text{H}^+|\text{H}$ -- it is 0.77 volts at 25 degrees C, the potential difference, i.e., the oxidation reduction potential, in this case. That is, since the potential difference is decided by the ion kind and its

concentration uniquely and in the gross, if such measurement is carried out in water supply, water supply water quality information will be acquired with an independent index with them.

[0013] Moreover, similarly, with corrosion potential, the electromotive force which iron contacts the iron ion solution of bivalence and produces with the electromotive force by contact in a metal and a solution constitutes the cell of a degree type, can measure the electromotive force and can know it. $\text{Fe}|\text{Fe}^{++}||\text{H}^{+}|\text{H}$ -- it is 0.441 volts at 25 degrees C, the potential difference, i.e., the corrosion potential, in this case. That is, since the potential difference is decided by the ingredient of a pole, the ion kind, and its concentration uniquely and in the gross, if such measurement is carried out in the combination of an equipment configuration metallic material and water supply, in relation with the ion of water supply, equipment configuration metallic material news will be obtained with them with an independent index.

[0014] Furthermore, the water supply water quality monitor approach of the power generating plant of this invention is characterized by being the potential difference to which said oxidation reduction potential and the corrosion potential of a boiler water tubing component use as a reference electrode the external reference electrode which comes to have a silver chloride.

[0015] industrial, although corrosion potential and an oxidation reduction potential were said electromotive force which used hydrogen as the reference electrode as carried out -- practically -- coming out -- even if it does not use the inconvenient hydrogen electrode of treatment especially, a thing stable under a service condition as a reference electrode is chosen, and even if it considers the electromotive force over it, it does not interfere at all. So, let the external reference electrode which used the potassium chloride water solution as the bridge by using a silver chloride as an electrode be a reference electrode in this invention.

[0016] Furthermore, the water supply water quality monitor approach of the power generating plant of this invention is characterized by for said water quality to supervise being water quality of the water supply in each mode of the water treatment approach at the time of power-generating-plant starting, the water treatment-usually approach at the time of operation, and the water treatment approach at the time of a halt, setting up the management criteria of the oxidation reduction potential of said water supply and the corrosion potential of a boiler water tubing component in each mode, and supervising.

[0017] That is, since there is each case which was described above in the start-up of a power generating plant and operation modes differ according to it, the oxidation reduction potential and corrosion potential of the water supply water quality which should be controlled and boiler water tubing component condition in this each mode are grasped and determined, and this potential is supervised and controlled.

[0018] Furthermore, the water supply water quality monitor approach of the power generating plant of this invention is characterized by for the water treatment approach at the time of power-generating-plant starting being a volatile-matter approach, for the water treatment approach at the time of operation being usually a compound water treatment method, and the water treatment approach at the time of a halt being a volatile-matter approach except a hydrazine.

[0019] Both volatile-matter approaches are volatile-matter approaches are the water treatment method which is a water treatment method which pours in a hydrazine and ammonia and is maintained to high pH and hypoxia concentration, and is maintained at a comparatively high oxygen density by pH with a compound water treatment method high to whenever [middle], and excluding the hydrazine. It is the water treatment method which pours in only ammonia and is maintained to high pH and hypoxia concentration. In addition, at the time of power-generating-plant starting, when carrying out the start-up of the new plant, the start-up after cleaning equipment chemically is said. Usually, at the time of operation, it is a time of operating the ordinary state which usually shifted to operation from operation in start-up mode. Moreover, at the time of a halt, the time of stopping and carrying out a start-up for the purpose other than chemical cleaning is said.

[0020] And the water-supply water-quality supervisory equipment of the power generating plant of this invention has the steam turbine driven with the steam generated by the elevated-temperature high-pressure boiler and the boiler concerned at least, and the condenser which condenses exhaust air of the steam turbine concerned, is equipped with the oxidation-reduction-potential detection means of water

supply, and the corrosion-potential detection means of a boiler water tubing component in the water-supply water-quality supervisory equipment of the power generating plant which carries out the cyclic use of waste water of the water supply used for the boiler concerned, and is characterized by to supervise the water quality with the detection value concerned.

[0021] Furthermore, the water supply water quality supervisory equipment of the power generating plant of this invention It constitutes so that both the external reference electrodes and platinum electrodes with which said oxidation-reduction-potential detection means comes to have a silver chloride may contact water supply. It connects with a potential difference measurement means to measure the potential difference between this external reference electrode and a platinum electrode. It constitutes so that both the external reference electrodes and boiler water tubing component electrodes with which the corrosion potential detection means of said boiler water tubing component comes to have a silver chloride may contact water supply, and it is characterized by connecting with a potential difference measurement means to measure this external reference electrode and the boiler water tubing component inter-electrode potential difference.

[0022] Furthermore, the water supply water quality supervisory equipment of the power generating plant of this invention The tip of the cylindrical electrode is stopped for said external reference electrode by the heat-resistant porous body. It is stopped by the closure implement with which the other end exposed at the tip of owner *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne., and silver/silver silver chloride electrode exposed the silver wire to the interior of a cylinder concentrically, and a splice is attached around the cylinder which filled the potassium chloride water solution inside. It is the external reference electrode whose insertion was enabled airtightly in the elevated-temperature high-pressure space where water supply exists. The tip of the cylindrical electrode A platinum electrode, [said platinum electrode or a boiler component electrode] Or a splice is attached around the cylinder which it was stopped by the boiler water tubing component electrode, and the conductor electrode extended the interior of a cylinder concentrically from this electrode, and ran through the other end closure implement. It is characterized by being the platinum electrode whose insertion was enabled airtightly in the elevated-temperature high-pressure space where water supply exists, or a boiler water tubing component electrode.

[0023] Furthermore, the water supply water quality supervisory equipment of the power generating plant of this invention An introductory means to introduce water supply of a detecting point, and the sealing can which has a detection water supply inlet and detection water supply recovery opening, and inserted airtightly the external reference electrode, the platinum electrode, and the boiler component electrode, It comes to have the data logger which indicates serially a condensation recovery means to collect the water supply which detection ended, the oxidation reduction potential of said inter-electrode water supply, and the corrosion potential of a boiler water tubing component by record. Said introductory means and a condensation recovery means are connected to the detection water supply inlet of said sealing can, and detection water supply recovery opening, said each electrode is electrically connected to a data logger, and it is characterized by constituting the oxidation reduction potential of water supply, and the corrosion potential of a boiler water tubing component continuously possible [a monitor]. In addition, although it is a suitable measurement means for a data logger to record continuously the information acquired real time as time series data, even if it is the usual potentiometer, it does not interfere with the purpose of this invention.

[0024]

[Embodiment of the Invention] Next, the gestalt of operation of this invention is explained in full detail in instantiation, referring to a drawing. However, the configuration of the product indicated by the gestalt of this operation, a dimension, a configuration, the quality of the material, its relative configuration, etc. are not the meaning that limits the range of this invention only to it but only the mere examples of explanation, as long as there is no specific publication especially.

[0025] Drawing 1 is the schematic diagram of an example of the water supply water quality supervisory equipment of this invention. 28 is a detecting point and is the deaerator storage tank installed in the deaerator lower part in this example. Sample water is introduced into the sealing can of 22 by piping

which inserted the valve suitably, and was considered from here so that conveniently [switching], i.e., an introductory means, from the detection water supply inlet. The external reference electrode 25, the platinum electrode 23, and sample electrode 24 which explain the structure later are airtightly inserted in the sealing can 22. It connects with a data logger 26 electrically from the lead wire of an electrode, and the potential difference of the sample electrode 24 and external reference electrode 25 which are the potential difference of the platinum electrode 23 and external reference electrode 25 which are the oxidation reduction potential of a water supply sample, and the corrosion potential of a boiler water tubing component is measured.

[0026] Piping which is a condensation recovery means is further connected to the sealing can 22 from detection water supply recovery opening, and it is led to the sample cooler 21, it is cooled, and is collected to a condensate return tank. Thus, since water supply of a detecting point is always circulating in the sealing can 22, the measurement value of water supply of **** is sometimes obtained. A pressure gage and a thermometer are also arranged in a condensation recovery path, and measurement of temperature and a pressure is also enabled. Moreover, piping is separately branched from an introductory means path, it connects with a dissolved oxygen analyzer 27, and measurement also of the dissolved oxygen concentration of water supply is enabled.

[0027] Drawing 2 is the schematic diagram showing an example of the external reference electrode used for this invention and a platinum electrode, or a boiler water tubing component electrode. (A) is an external reference electrode, and the tip of Teflon (Du Pont brand name) tubing of 37 is stopped by the plug which put the asbestos throwing 38 in the hollow hole, and the other end is stopped with the Teflon sleeve 32 to which the silver wire 31 which connected silver / silver silver chloride electrode 34 at the tip exposed this electrode, and the silver wire part penetrated the core, and is filled with the KCl water solution 36 this whose ***** Teflon tubing 37 building envelope is 0.1 mols/l. The Teflon tubing concerned is put in by the protecting tube 35 of SUS304, and the **** joint 33 of SUS316 is attached further. By the **** joint 33 concerned, said sealing can insertion installation is possible.

[0028] Drawing 2 (B) is a platinum electrode or a sample electrode, and the tip of Teflon tubing was stopped by the electrode 45 of platinum or a sample (a boiler water tubing component and this example SB42), the electrode 39 of SUS304 was connected to the electrode 45, and this electrode 39 ran through the core of elongation and the Teflon sleeve 40 up, and has exposed the interior of Teflon tubing outside. The upper part of Teflon tubing is stopped with the sleeve along which said electrode passed. And the protecting tube 44 of SUS304 is formed outside, the joint 43 of SUS304 is attached around this, and, thereby, said sealing can insertion installation is possible.

[0029] Drawing 4 is the graph of the potential difference behavior at the time of an AVT-CWT change. The change [(A) does not change the time of a grass-roots-plant start-up, and,] at the time of the start-up after a halt (whose B) does not change chemical cleaning, and (C) are the cases to which the dissolved oxygen concentration three months after CWT beginning of mission was changed. In (A), since the oxide film had not grown to be the electrode surface of a boiler water tubing component enough by CWT change from AVT, when corrosion potential followed change of dissolved oxygen concentration, and was changing and the oxygen density fell after CWT shift, falling to the potential of Fe₃O₄ (magnetite) field was checked. In (B); the rise was accepted by an oxidation reduction potential and corrosion potential like the case of a change of an establishment start by the change to CWT of only ammonia from AVT. Although the oxidation reduction potential showed the inclination to follow to change of dissolved oxygen, in (C), the change of the potential difference of corrosion potential was slow by the oxide film which installed the electrode and operation time generated to the electrode surface in three months.

[0030] When these results were plotted in the stabilization unstable-region graph of potential difference-pH of the Fe-H₂O system of drawing 5, it was checked that an oxidation reduction potential and corrosion potential are located in magnetite (Fe₃O₄) at the time of AVT, and are located in a hematite (alpha-Fe₂O₃) field at the time of CWT.

[Effect of the Invention]

[0031] By using the index of the electrochemical behavior between the metallic material which is a

principle in connection with the origin of corrosion and surface deterioration of a metal, and its liquid which contacts by this invention, as explained above The water quality conditions of the placed present water supply meant unitary and directly in what kind of condition components, such as boiler water tubing, would be actually for what kind of thing, and offer of the water supply water quality monitor approach of the power generating plant supervised using the index in which detection and measurement are possible continuously and real time, and this equipment was enabled.

[Translation done.]